

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-233303

(43)Date of publication of application : 02.09.1998

(51)Int.Cl.

H01C 7/04

(21)Application number : 08-258651

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 30.09.1996

(72)Inventor : HIGUCHI YOSHIHIRO

OI KOJI

YOTSUMOTO KOJI

NAKAMURA TOSHIMICHI

## (54) NTC THERMISTOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an NTC thermistor which has fixed B-constant and an arbitrarily changeable resistance value by molding mixed powder prepared by mixing together specific volumes of the oxide powder of a transition metal and the powder of a noble metal and/or the powder of a noble metal oxide and sintering the molded product at a temperature lower than the melting point of the noble metal and/or the precious metal oxide.

SOLUTION: The transition oxide used as the main component of a thermistor is selected from among the oxides of Mn, Ni, Co, Cu, Fe, and Al. The noble metal which is blended in the main component for controlling the resistance value of the thermistor is selected from among Ag, Pd, Au, and Pt and the noble metal oxide is selected from among Ag<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>O, PbO, etc. The mixing ratio of the resistance value adjusting component is appropriately adjusted within 1-20vol.% against 99-80vol.% of the transition metal oxide. In order to perform sintering at a temperature lower than the melting point of the resistance adjusting component, a resistance adjusting component having a melting point higher than the sintering temperature is used by selecting the component in accordance with the sintering temperature.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.02.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 2 3 3 3 0 3

(43) 公開日 平成10年(1998)9月2日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 C 7/04

H 0 1 C 7/04

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-258651

(22) 出願日 平成8年(1996)9月30日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 樋口 由浩

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三

菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

(72) 発明者 大井 幸二

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三

菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

(72) 発明者 四元 孝二

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三

菱マテリアル株式会社電子技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N T C サーミスタ

(57) 【要約】

【課題】 低抵抗高B定数のサーミスタを提供する。

【解決手段】 遷移金属酸化物粉末99～80体積%と、貴金属粉末及び／又は貴金属酸化物粉末1～20体積%との混合粉末を成形し、該貴金属粉末及び／又は貴金属酸化物粉末の融点よりも低い温度で焼結してなるN T C サーミスタ。

【効果】 貴金属粉末及び／又は貴金属酸化物粉末の混合割合を本発明の範囲内で増加させることにより、得られるサーミスタのB定数をほぼ一定として抵抗値を低減することができる。従って、低抵抗高B定数のサーミスタを実現できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属酸化物粉末99～80体積%と、貴金属粉末及び／又は貴金属酸化物粉末1～20体積%との混合粉末を成形し、該貴金属粉末及び／又は貴金属酸化物粉末の融点よりも低い温度で焼結してなるNTCサーミスタ。

【請求項2】 請求項1において、遷移金属がMn, Ni, Co, Cu, Fe及びAlよりなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とするNTCサーミスタ。

【請求項3】 請求項1又は2において、貴金属がAg, Pd, Au及びPt、並びに、これらの貴金属の2種以上よりなる貴金属合金よりなる群から選ばれる1種又は2種以上であり、貴金属酸化物がAg<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>O及びPdOよりなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とするNTCサーミスタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、NTCサーミスタに係り、特に、TCXO（温度補償型水晶発振器）等の、低抵抗値高温係数（高B定数）を要求される負特性サーミスタとして有効なNTCサーミスタに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の一般的なNTCサーミスタは、Mn, Ni, Co, Cu, Fe等の遷移金属を主要構成元素とするスピネル型酸化物材料によって構成されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来のNTCサーミスタを構成するスピネル型酸化物材料は、所要の抵抗率を有する組成を選定した場合、B定数は一義的に決定される。即ち、このスピネル型酸化物材料の抵抗率とB定数には相関があり、同一抵抗率を有する材料のB定数はほぼ同一となる。このため、サーミスタ素子を製造する上で、所要の抵抗値を有する素子のB定数はほぼ同一のものとなり、同一素子寸法、同一B定数を有し、抵抗値の異なる素子を、サーミスタ材料組成を制御することにより製造することはできなかった。

【0004】従って、例えば、TCXO等の用途で要求される低抵抗値で高B定数のNTCサーミスタを製造する場合、同一の素子寸法及びB定数で抵抗値の低い素子を実現する必要があるが、この場合には、内部電極構造又は厚膜型サンドイッチ構造等を採用して、電極間距離に対し電極面積を大きくとるなど、電極構造面での工夫が必要とされていた。

【0005】しかしながら、このように、電極構造の設計により抵抗値を制御する方法では、電極形成精度上限界があり、所要の抵抗値及びB定数を有するNTCサーミスタを製造することは困難であった。

【0006】本発明は上記従来の問題点を解決し、B定

数一定で、抵抗値を任意に変化させることができ、従って、サーミスタ材料組成の制御により低抵抗高B定数のサーミスタを実現することができるNTCサーミスタを提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のNTCサーミスタは、遷移金属酸化物粉末99～80体積%と、貴金属粉末及び／又は貴金属酸化物粉末1～20体積%との混合粉末を成形し、該貴金属粉末及び／又は貴金属酸化物粉末の融点よりも低い温度で焼結してなることを特徴とする。

【0008】本発明に従って、遷移金属酸化物に対して貴金属粉末及び／又は貴金属酸化物粉末を混合して成形、焼結するに当り、この貴金属粉末及び／又は貴金属酸化物粉末の混合割合を調節することにより、B定数を変化させることなく、抵抗値を変化させることができる。即ち、貴金属粉末及び／又は貴金属酸化物粉末の混合割合を本発明の範囲内で増加させることにより、得られるサーミスタのB定数をほぼ一定として抵抗値を低減することができる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0010】本発明において、サーミスタの主構成材料となる遷移金属酸化物としては、従来のスピネル型酸化物材料粉末、即ち、Mn, Ni, Co, Cu, Fe及びAlよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の遷移金属の酸化物を用いることができる。

【0011】また、抵抗値の制御のために配合する貴金属粉末及び／又は貴金属酸化物粉末（以下「抵抗値調整成分」と称する場合がある。）のうち、貴金属としては、Ag, Pd, Au, Ptが例示される。貴金属の合金としては、Ag, Pd, Au及びPtよりなる群から選ばれる2種以上の貴金属の合金が例示される。また、貴金属の酸化物としては、Ag<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>O, PdOが例示される。

【0012】本発明において用いる抵抗値調整成分は、サーミスタの焼結温度により適宜選定される。即ち、焼結温度が抵抗値調整成分の融点よりも高いと、抵抗値調整成分の偏析又は凝集が生じ、得られるサーミスタの特性にばらつきが生じる。従って、本発明においては、焼結は、抵抗値調整成分の融点より低い温度で行うため、焼結温度に応じて、それよりも融点の高い抵抗値調整成分を選定して使用する。

【0013】抵抗値調整成分は、その融点が焼結温度よりも高いものであれば良く、その他、材質等には特に限定されないことから、コストや作業性等を勘案し、上記の粉末のうち1種又は2種以上を適宜選定して使用される。サーミスタの主構成材料となる遷移金属酸化物及びその焼結温度と抵抗値調整成分との好適な組み合わせは次

の通りである。

【0014】即ち、抵抗値調整成分としてAg及び／又はAg<sub>2</sub>O、Ag<sub>2</sub>Oを用いる場合には、焼結温度が900～960℃程度の遷移金属酸化物との組み合わせが可能である。また、抵抗値調整成分としてAuを用いる場合には、焼結温度が900～1050℃程度の遷移金属酸化物との組み合わせが、抵抗値調整成分としてPdを用いる場合には、焼結温度が900～1550℃程度の遷移金属酸化物との組み合わせが、抵抗値調整成分としてPtを用いる場合には、焼結温度が900～1750℃程度の遷移金属酸化物との組み合わせが可能である。更に、抵抗値調整成分としてAg／Pdの混合粉末又は合金粉末を用いる場合には、焼結温度が900～1550℃の遷移金属酸化物との組み合わせが可能である。遷移金属酸化物は、各々の焼結温度に適した組成比で用いることができる。

【0015】本発明において、抵抗値調整成分の割合が1体積%未満では、抵抗値の調整（低減）効果は得られず、また抵抗値調整成分の割合が20体積%を超えると、サーミスタの焼結体内部に金属成分による導通路が形成され、所要のB定数が得られなくなる。従って、抵抗値調整成分の混合割合は、遷移金属酸化物99～80体積%に対して1～20体積%の範囲で所要の抵抗値に応じて適宜調節する。

【0016】本発明のNTCサーミスタを製造するには、まず、遷移金属酸化物粉末（焼成により遷移金属酸化物となる遷移金属の炭酸塩であっても良い。）と抵抗値調整成分とを所定割合で混合する。なお、この遷移金属酸化物粉末と抵抗値調整成分との混合は、遷移金属酸化物粉末の混合時、その仮焼粉碎時、造粒前後のいずれ

\*【0017】なお、用いる粉末の粒径は、均一分散の面から、遷移金属酸化物粉末0.5～5μm、抵抗値調整成分0.1～2μm程度であることが好ましい。

【0018】得られた混合粉末を、常法に従って成形し、成形体を当該抵抗値調整成分の融点より低い、当該遷移金属酸化物の焼結温度で焼結することによりサーミスタを得ることができる。

【0019】

【実施例】

実施例1

出発原料として、MnCO<sub>3</sub>、CoCO<sub>3</sub>を金属元素割合でMn：Co＝40：60（モル%）となるように秤量し、ボールミルで10時間湿式混合した後、乾燥し解砕し、その後、900℃で10時間仮焼した。この仮焼粉末をボールミルで10時間湿式粉碎した後、乾燥し解砕した。更に、この粉末に対し、表1に示す抵抗値調整成分を最終焼結体の体積に換算して、表1に示す割合となるように添加して乾式混合した後、混合粉末に対して1重量%のポリビニールアルコールを添加して造粒した。得られた粉末を直径20mm、厚さ2mmのペレット形状に加圧成形し、成形体を1100℃で10時間焼成した。得られた焼結ペレットの両面に銀ペーストをスクリーン印刷して800℃で焼き付けることにより銀電極を形成して試料とした。

【0020】各試料について、25℃と50℃の比抵抗を測定し、両温度間のB定数を算出した。

【0021】25℃における比抵抗、抵抗値調整成分成分無添加の場合の比抵抗を100%とした場合の百分率及びB定数を表1に示した。

【0022】

【表1】

| No | 遷移金属<br>酸化物<br>(焼結温度)                             | 抵抗値調整成分                               |               | 25℃に<br>おける<br>比抵抗<br>(Ω・cm) | 比抵抗の<br>百分率<br>(%) | 25-50℃<br>間の<br>B定数<br>(K) | 備 考         |
|----|---|---------------------------------------|---------------|------------------------------|--------------------|----------------------------|-------------|
|    |   | 種 類                                   | 混合割合<br>(体積%) |                              |                    |                            |             |
| 1  | Mn/Co<br>酸化物<br>(Mn:Co=40:60<br>(モル%))<br>(1100℃) | Ag/Pd<br>合金<br>(Ag:Pd=70:30<br>(重量%)) | 0             | 330                          | 100                | 4110                       | 比較例         |
| 2  |   |                                       | 0.5           | 326                          | 98.8               | 4107                       | 実<br>施<br>例 |
| 3  |   |                                       | 1             | 319                          | 96.7               | 4110                       |             |
| 4  |   |                                       | 5             | 278                          | 84.2               | 4108                       |             |
| 5  |   |                                       | 10            | 214                          | 64.8               | 4108                       |             |
| 6  |   |                                       | 15            | 121                          | 36.7               | 4105                       |             |
| 7  |   |                                       | 17            | 85.1                         | 25.8               | 4103                       |             |
| 8  |   |                                       | 20            | 17.6                         | 5.3                | 4096                       |             |
| 9  |   |                                       | 25            | 導 体 化                        |                    |                            | 比較例         |

【0023】実施例2～5

実施例1において、用いる遷移金属酸化物と抵抗値調整成分及び焼結温度を各々表2～5に示すものとしたこと以外は同様にしてサーミスタを製造し、同様に評価を行

って結果をそれぞれ表2～5に示した。

【0024】

【表2】

| No | 遷移金属<br>酸化物<br>(焼結温度)   | 抵抗値調整成分 |               | 25℃に<br>おける<br>比抵抗<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 比抵抗の<br>百分率<br>(%) | 25-50℃<br>間の<br>B定数<br>(K) | 備 考         |
|----|---|---------|---------------|--|--------------------|----------------------------|-------------|
|    |   | 種 類     | 混合割合<br>(体積%) |  |                    |                            |             |
| 1  | Mn/Co/Cu<br>酸化物<br>(Mn:Co:Cu=<br>54:22:24<br>(モル%))<br>(920℃) | Ag      | 0             | 3.91   | 100.0              | 2742                       | 比較例         |
| 2  |   |         | 0.5           | 3.86   | 98.7               | 2740                       | 実<br>施<br>例 |
| 3  |   |         | 1             | 3.72   | 95.1               | 2737                       |             |
| 4  |   |         | 5             | 3.19   | 81.6               | 2737                       |             |
| 5  |   |         | 10            | 2.42   | 61.8               | 2735                       |             |
| 6  |   |         | 15            | 1.28   | 33.0               | 2734                       |             |
| 7  |   |         | 17            | 0.905  | 23.1               | 2734                       |             |
| 8  |   |         | 20            | 0.201  | 5.1                | 2733                       |             |
| 9  |   |         | 25            | 導 体 化  |                    |                            | 比較例         |

【0025】

\* \* 【表3】

| No | 遷移金属<br>酸化物<br>(焼結温度)  | 抵抗値調整成分 |               | 25℃に<br>おける<br>比抵抗<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 比抵抗の<br>百分率<br>(%) | 25-50℃<br>間の<br>B定数<br>(K) | 備 考         |
|----|--|---------|---------------|--|--------------------|----------------------------|-------------|
|    |  | 種 類     | 混合割合<br>(体積%) |  |                    |                            |             |
| 1  | Mn/Co/Cu<br>酸化物<br>(Mn:Co:Cu=<br>43:43:14<br>(モル%))<br>(1000℃) | Au      | 0             | 17.8   | 100.0              | 3120                       | 比較例         |
| 2  |  |         | 0.5           | 17.6   | 98.8               | 3119                       | 実<br>施<br>例 |
| 3  |  |         | 1             | 17.1   | 96.1               | 3120                       |             |
| 4  |  |         | 5             | 14.6   | 82.0               | 3118                       |             |
| 5  |  |         | 10            | 11.2   | 62.9               | 3116                       |             |
| 6  |  |         | 15            | 5.91   | 33.2               | 3118                       |             |
| 7  |  |         | 17            | 4.17   | 23.4               | 3114                       |             |
| 8  |  |         | 20            | 0.92   | 5.2                | 3115                       |             |
| 9  |  |         | 25            | 導 体 化  |                    |                            | 比較例         |

【0026】

※30※ 【表4】

| No | 遷移金属<br>酸化物<br>(焼結温度)  | 抵抗値調整成分 |               | 25℃に<br>おける<br>比抵抗<br>( $K\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 比抵抗の<br>百分率<br>(%) | 25-50℃<br>間の<br>B定数<br>(K) | 備 考         |
|----|--|---------|---------------|---|--------------------|----------------------------|-------------|
|    |  | 種 類     | 混合割合<br>(体積%) |   |                    |                            |             |
| 1  | Mn/Co/Al<br>酸化物<br>(Mn:Co:Al=<br>26:39:35<br>(モル%))<br>(1270℃) | Pd      | 0             | 250   | 100.0              | 5202                       | 比較例         |
| 2  |  |         | 0.5           | 246   | 98.0               | 5195                       | 実<br>施<br>例 |
| 3  |  |         | 1             | 241   | 96.4               | 5194                       |             |
| 4  |  |         | 5             | 210   | 84.0               | 5195                       |             |
| 5  |  |         | 10            | 159   | 63.6               | 5182                       |             |
| 6  |  |         | 15            | 67  | 34.8               | 5192                       |             |
| 7  |  |         | 17            | 64  | 25.6               | 5185                       |             |
| 8  |  |         | 20            | 12.9  | 5.2                | 5184                       |             |
| 9  |  |         | 25            | 導 体 化   |                    |                            | 比較例         |

【0027】

【表5】



| No | 遷移金属<br>酸化物<br>(焼結温度)  | 抵抗値調整成分 |               | 25℃に<br>おける<br>比抵抗<br>(KΩ・cm) | 比抵抗の<br>百分率<br>(%) | 25~50℃<br>間の<br>B定数<br>(K) | 備 考                 |
|----|--|---------|---------------|-------------------------------|--------------------|----------------------------|---------------------|
|    |  | 種 類     | 混合割合<br>(体積%) |                               |                    |                            |                     |
| 1  | Mn/Co/Al<br>酸化物<br>(Mn:Co:Al=<br>26:39:35<br>(wt%))<br><br>(1270℃) | Pt      | 0             | 250                           | 100.0              | 5202                       | 比較例                 |
| 2  |  |         | 0.5           | 248                           | 99.2               | 5195                       | 実<br><br>施<br><br>例 |
| 3  |  |         | 1             | 241                           | 98.4               | 5194                       |                     |
| 4  |  |         | 5             | 212                           | 84.8               | 5195                       |                     |
| 5  |  |         | 10            | 162                           | 64.8               | 5192                       |                     |
| 6  |  |         | 15            | 90                            | 36.0               | 5192                       |                     |
| 7  |  |         | 17            | 67.3                          | 26.8               | 5192                       |                     |
| 8  |  |         | 20            | 15.1                          | 6.0                | 5191                       |                     |
| 9  |  |         | 25            | 導 体 化                         |                    |                            | 比較例                 |

【0028】表1～5より明らかなように、本発明に従って、遷移金属酸化物粉末に貴金属粉末及び／又は貴金属酸化物粉末を混合することにより、B定数がほぼ一定で、比抵抗を遷移金属酸化物単味の場合の比抵抗の約5%にまで低減できる。

【0029】  
【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のNTCサーミスタによれば、サーミスタ材料の組成を制御することで、B定数を変化させることなく、容易に抵抗値を変化させることができる。即ち、本発明によれば、遷移金属\*

\*酸化物に対する抵抗値調整成分としての貴金属粉末及び／又は貴金属酸化物粉末の混合割合を本発明の範囲内で増加させることにより、B定数はほぼ一定で、比抵抗を最低で遷移金属酸化物のみの場合の比抵抗に対して5%にまで低減することができる。

20 【0030】従って、本発明によれば、従来、サーミスタ材料組成の制御によっては実現不可能であった、所要特性の低抵抗高B定数のNTCサーミスタを精度よく製造することが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 俊道  
埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三  
菱マテリアル株式会社電子技術研究所内